

【序】Pentafluoro(trifluoromethyl)sulfur CF₃SF₅は1950年にSilveyとCadyによって合成された。直ちに回転スペクトルがKisliuk, Silveyによりマイクロ波分光法を用いて測定され、対称コマのスペクトルパターンに合致した $J=4-3, 11-10, 12-11$ 遷移が観測された。これらのスペクトルからえられた回転定数は $B=1097.6\pm 0.4$ MHzであった。続いてEggersらは赤外スペクトルを観測し、内部回転ポテンシャルが高い場合に対してC_s対称性を、低い場合にC_{4v}対称性を仮定して観測スペクトルを検討し、後者が実験データをよく説明することを示した。期待される17個の基準振動のうち12を帰属している。この研究はGriffithsによって引き継がれ、内部回転を除く16個の基準振動がすべて帰属され、内部回転ポテンシャルバリアーが低いというEggersらの結論が確認された。Marsdenらは電子線回折とマイクロ波分光法を適用して分子構造(r_a)を決定し、内部回転ポテンシャルが低いことを確認したが、バリアーについて定量的なデータをえるには至らなかった。最近(2000年)、Sturgesらは、標記分子がグリーンハウスガスとして高いradiative forcingをもつことを指摘し、現在(1999年)は地球大気中での濃度が低い(0.12×10^{-12})が、急速に(年6%)増加しており、また1000年程度の寿命があるので、今後監視が必要である旨注意を喚起している。この分子は、他のグリーンハウスガス(CO₂, CH₄, N₂O)が吸収バンドをもたない“大気の窓”領域(800~1200 cm⁻¹)に強い赤外バンドをもっており、そのradiative forcingあるいはglobal warming potential: GWPを決めるには、この分子の赤外振動バンドの積分吸収強度測定が不可欠である。Sturgesらに加えてNielsenら、Kendallらが高分解能赤外吸収測定を行っている。しかし積分吸収強度やその温度依存性を立ち入って論ずるには、内部回転についての詳細な情報が不可欠と考え本研究を行った。標記分子はC_{3v}対称性をもつCF₃とC_{4v}対称性のSF₅が結合してできた分子で、その内部回転ポテンシャルは12回あるいはその整数倍の対称性をもつ。このような内部回転ポテンシャル関数を有する分子としては、Cohen, Beaudetがマイクロ波分光を用いて研究した1-methylpentaborane(9)が知られているのみである。彼らはKivelson, Kirtmanの理論を適用してスペクトル解析を試みたが、 $m=0$ のシリーズを帰属するにとどまった。

【内部回転・回転】内部回転ポテンシャル関数を

$$V(\alpha) = \frac{h}{2} V_{12} (1 - \cos 12\alpha) \quad (1)$$

と仮定した。ここに α は内部回転角で、CF₃, SF₅の z 軸(分子の対称軸)まわりの方位角 χ_1, χ_2 の差と定義する。

$$\alpha = \chi_1 - \chi_2 \quad (2a)$$

分子固定座標系はSF₅に固定されている(Internal Axis Method: IAM)とする。

$$\chi = \chi_2 \quad (2b)$$

α と χ に共役な角運動量を $\hbar p, \hbar J_z$ とし、 z 軸に垂直な2軸 x, y のまわりの分子の回転エネルギー： $B(J_x^2 + J_y^2)$ を付け加えて、内部回転、回転のハミルトニアン(周波数単位)を導出した。

$$H_0 = B\mathcal{J}^2 + (A-B)J_z^2 + F(p - \rho J_z)^2 + (1/2)V_{12}(1 - \cos 12\alpha) \quad (3)$$

CF₃, SF₅の z 軸まわりの慣性モーメントを I_1, I_2 とすると

$$I = I_1 + I_2, I_\alpha = I_1, \rho = I_\alpha / I \quad (4a)$$

$$\hbar A = \hbar^2 / 2I, \hbar F = \hbar^2 I / [2I_\alpha(I - I_\alpha)] \quad (4b)$$

である。

内部回転・回転の固有状態を論ずるために、 CF_3SF_5 が属する群を構築した。考慮した対称操作は、 CF_3 の z 軸まわりの回転 (C_3, C_3^2)、 SF_5 の z 軸まわりの回転 (C_4, C_4^3, C_2)、それに CF_3 の 1 本の C-F 結合、 SF_5 の 1 本の *equatorial* S-F 結合と z 軸を含む面 (このような対称面の一つを $\alpha = 0$ としている) での反転 (σ)、およびこれらの積で、総数 24 個あり、群 (C_{12v} or G_{24}) を作る。これらの element は 9 個の class に分けられ、群は対称種: $A_1, A_2, B_1, B_2, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$ から成り立っている。

核スピン関数としては CF_3 の 3 個の F、 SF_5 の 4 個の *equatorial* F の核スピンを考えれば十分である。全部で 128 個あり、これを上記の群で既約化すると、 $24A + 16B + 12E_1 + 12E_2 + 8E_3 + 6E_4 + 6E_5$ となる。内部回転の基底関数には自由回転の波動関数 $|m\rangle, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ を用いた。ただし $m = \pm(6 + 12n), \pm 12n, n = 0, 1, 2, \dots$ ($m = 0$ を除く) には対称化した関数を使用した。

$$|(m)_{\pm}\rangle = [|m\rangle \pm |-m\rangle] / \sqrt{2} \quad (5)$$

それぞれの対称性は以下の通りである。

$ 0\rangle, (12)_{\pm}\rangle, \dots$	A_1	$ (12)_{\pm}\rangle, \dots$	A_2
$ (6)_{\pm}\rangle, (18)_{\pm}\rangle, \dots$	B_1	$ (6)_{\pm}\rangle, (18)_{\pm}\rangle, \dots$	B_2
$ \pm 1\rangle, \mp 11\rangle, \pm 13\rangle, \dots$	E_4	$ \pm 2\rangle, \mp 10\rangle, \pm 14\rangle, \dots$	E_3
$ \pm 3\rangle, \mp 9\rangle, \pm 15\rangle, \dots$	E_1	$ \pm 4\rangle, \mp 8\rangle, \pm 16\rangle, \dots$	E_2
$ \pm 5\rangle, \mp 7\rangle, \pm 17\rangle, \dots$	E_5		

また回転状態の対称性は

$k = 0 (J = \text{even})$	A_1	$k = 0 (J = \text{odd})$	A_2
$k = \pm 1$	E_1	$k = \pm 2$	$B_1 + B_2$
$k = \pm 3$	E_1	$k = \pm 4$	$A_1 + A_2$

(以下繰り返し) となる。

【固有値、固有状態】全体の基底関数を、自由内部回転と対称コマの回転波動関数の積とする：

$$|m, J, k\rangle = |m\rangle |J, k\rangle \quad (6)$$

ハミルトニアン Eq.(3) の行列要素は

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_0 | m, J, k \rangle = BJ(J+1) + (A-B)k^2 + F(m-\rho k)^2 + (1/2)V_{12} \quad (7a)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_0 | m \pm 12, J, k \rangle = -(1/4)V_{12} \quad (7b)$$

である。しかしこれらの行列要素のみではすべての内部回転状態が同じ周波数の回転遷移を与える。

Cohen, Beaudet は Kivelson, Kirtman の“遠心力効果”を考慮した理論を用いて Eq.(7) を

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 | m, J, k \rangle = BJ(J+1) + (A-B)k^2 + F(m-\rho k)^2 + (1/2)V_{12} + J(J+1)[G(m-\rho k)^2 + L(m-\rho k)k - D_{JK}k^2 - D_{JK}J(J+1) + U_{12}] \quad (8a)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 | m \pm 12, J, k \rangle = -(1/4)V_{12} - (1/2)U_{12}J(J+1) \quad (8b)$$

のように拡張した。Eq. (8b) は $|m = 6\rangle_{\pm} |J, k = 0\rangle$ 状態を分裂する。 CF_3SF_5 タイプの分子では、以上の理論で考慮されなかった回転・内部回転相互作用項：Eq.(9) が存在する。

$$\mathbf{H}_2 = U_{6-1} \cos 6\alpha (J_x^2 - J_y^2) + U_{6-2} \sin 6\alpha (J_x J_y + J_y J_x) \quad (9)$$

行列要素は

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_2 | m \mp 6, J, k \pm 2 \rangle = U_{6A} \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)] [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{1/2} \quad (10a)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_2 | m \pm 6, J, k \pm 2 \rangle = U_{6B} \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)] [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{1/2} \quad (10b)$$

である。ここに $U_{6A} = U_{6-1} - U_{6-2}$, $U_{6B} = U_{6-1} + U_{6-2}$ を表す。Eqs. (10a), (10b) の行列要素は、それぞれ $(m = 3, k = -1)_{\pm}$, $(m = 3, k = 1)_{\pm}$ 状態を分裂する。